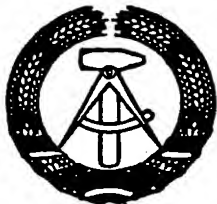


105 (1)

Deutsche  
Demokratische  
Republik



Amt  
für Erfindungs-  
und Patentwesen

# PATENTSCHRIFT

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

117 326

Zusatzpatent zum Patent: -

Anmeldetag: 06.10.71  
(WP G 03 c / 158 222)

Priorität: -

Ausgabetag: 12.01.76

Int. Cl.:  
G 03 c, 1/10

Int. Cl.2:  
G 03 C, 1/10

Erfinder:

Jeschek, Dipl.-Chem. Heinz;  
Lorenz, Dipl.-Chem. Michael;  
Bach, Dipl.-Chem. Dr. Günther

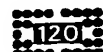
zugleich

Inhaber:

Verfahren zur Erhöhung der Empfindlichkeit und Verbesserung  
der Stabilität fotografischer Gelatine-Halogensilber-  
emulsionsschichten

117 326

15 Seiten



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erhöhung der Empfindlichkeit und Verbesserung der Stabilität fotografischer Halogensilberemulsionsschichten mittels Polyäthylenglykolderivaten.

Für diese Zwecke sind Polyäthylenglykole unterschiedlichen Molgewichts sowie verschiedene Derivate, wie Ester und Äther, bekannt. Weiterhin sind dafür Verbindungen mit quartären Stickstoffatomen bekannt geworden.

Alle diese Verbindungen werden der Emulsion vor dem Beguß und/oder dem Entwickler zugesetzt.

Diese bekannten Verbindungen zeigen eine Reihe von Nachteilen.

So ergeben sie im Frischzustand zwar eine Verbesserung der Empfindlichkeit, jedoch ist damit stets eine Verschlechterung der Lagerstabilität verbunden, so daß nach ein paar Monaten natürlicher Lagerung der Schleier ansteigt, während die Empfindlichkeit zurückgeht.

Weiterhin sind diese Verbindungen nicht diffusionsfest. Infolgedessen ist es nicht möglich, derartige Verbindungen im Mehrschichtverband in bestimmten Einzelschichten zu lokalisieren.

Weiterhin sind als Bindemittel für Silberhalogenidemulsionen hydrophile Polymere bekannt, die eine Anzahl von quaternären N-Atomen enthalten, die über eine Oxyalkylgruppe an das

Polymer gebunden sind.

Bekannt sind auch Pfropfpolymerisate von Polyalkylenglycolen bzw. -derivaten mit Vinylestern, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern oder Mischungen dieser Monomere als Gelatineersatz in fotografischen Schichten. Daraus ist jedoch nicht zu entnehmen, daß diese Verbindungen in irgendeiner Weise einen Einfluß auf die Empfindlichkeit gelatinehaltiger Emulsionen besitzen.

Beide Literaturstellen beziehen sich auf die Bindemittelseigenschaften an sich.

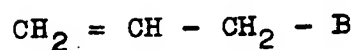
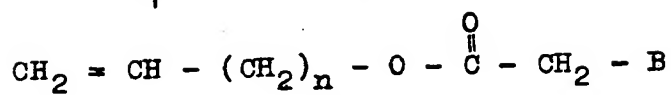
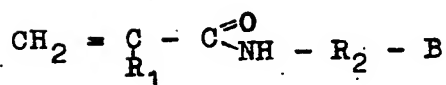
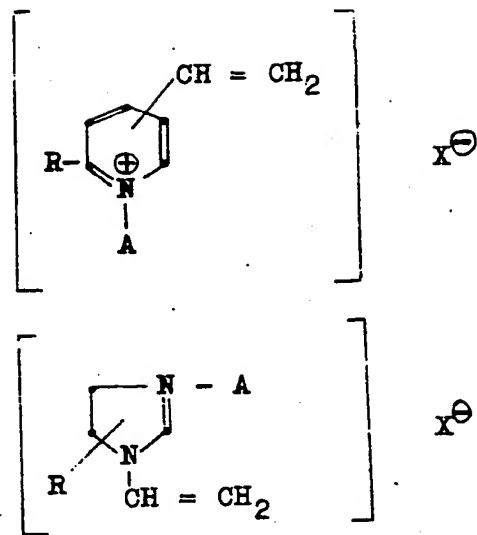
Zweck der Erfindung ist es, fotografische Gelatine-Halogen-silbermaterialien zu verbessern.

Aufgabe der Erfindung ist es, geeignete empfindlichkeitssteigernde Substanzen zu entwickeln, die einen möglichst hohen Empfindlichkeitserfolg erbringen, jedoch nicht die Lagerstabilität verschlechtern. Weiterhin sollen diese Substanzen möglichst diffusionsfest sein, wodurch sie in Mehrschichtenmaterialien in bestimmten Einzelschichten lokalisiert werden können.

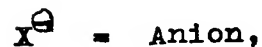
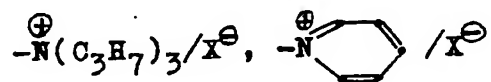
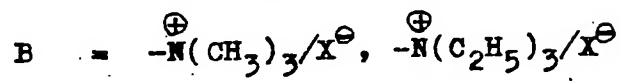
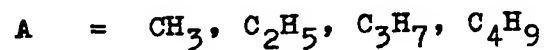
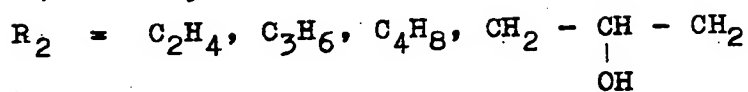
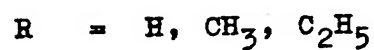
Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß Pfropfpolymerisate auf Polyäthylenglykolen von mittlerem Molekulargewicht 1 500 bis 6 000 und Vinylverbindungen, die quartären Stickstoff enthalten, verwendet werden. Die Pfropfpolymerisate werden in einer Menge von 300 bis 3 000 mg pro Mol Silberhalogenid und/oder 100 bis 1 000 mg pro ein Liter Entwickler zugesetzt.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn man Pfropfpolymerisate verwendet, deren Anteil an Vinylverbindungen 20 bis 80 % des Pfropfpolymeren beträgt.

Die Vinylkomponente des Pfropfpolymeren sind vorzugsweise:



worin



bedeuten.

Das Verfahren zur Erhöhung der Empfindlichkeit und Verbesserung der Stabilität ist auf Silberhalogenidemulsionen unterschiedlichster Art anwendbar, z.B. Brom- und Bromjod-silberemulsionen und Emulsionen unterschiedlichster Empfindlichkeit, wobei die bekannten chemischen Zusätze, wie optische Sensibilisatoren, Stabilisatoren, Klarhalter, Farbkuppler, Filterfarbstoffe, Härtings- und Konservierungsmittel, verwendet werden können.

Der Entwickler kann die verschiedensten Entwicklersubstanzen, beispielsweise Hydrochinon, N-Methyl-p-aminophenol, 1-Phenylpyrazolidon-3 und als Alkalien Borax, Pottasche, Soda oder Alkalihydroxyd, enthalten. Daneben können auch Klarhalter enthalten sein. Das Verfahren ist auch für Farbentwicklung geeignet.

Die Vorteile der Erfindung liegen im Empfindlichkeitsgewinn und bei guter Lagerstabilität. Ferner zeigen die Verbindungen gemäß der Erfindung eine bessere Lokalisierung in Einzelschichten durch die höhere Diffusionsfestigkeit, was besonders bei Colormaterialien Vorteile bringt.

In der US-Patentschrift 3 426 029 werden als chemische Sensibilisatoren für Silberhalogenidemulsionen polyfunktionelle Polyalkylenglycole und ihre polyquaternären Ammoniumsalze verwendet. Diese Verbindungen mit Polyhydroxygruppen enthalten zwar die quaternäre N-Funktion, sind jedoch nicht gepfropft wie die erfindungsgemäßen Verbindungen und besitzen aus diesem Grunde eine andere chemische Konstitution.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele erläutert:

#### Beispiel 1

10 g Polyäthylenglykol (Molgewicht 4000) werden auf 90 °C erwärmt und unter Rühren

5 g frisch destilliertes 3-Chlor-2-hydroxypropylacrylat,  
in dem  
0,1 g Dibenzoylperoxyd gelöst sind, innerhalb von 20 Minuten  
zugetropft. Die Temperatur wird 3 Stunden bei 90 °C  
gehalten.

Das nach dieser Methode hergestellte Pfropfpolymerisat  
wird mit

50 ml Triäthylamin 5 Stunden am Rückfluß erhitzt, dann ab-  
gesaugt und dem Filtrat  
150 ml Diäthyläther zugesetzt. Das dabei ausgefällte  
Quaternierungsprodukt wird mit  
500 ml eiskaltem Diäthyläther gewaschen und getrocknet.  
Das Produkt wird in an sich bekannter Weise den fotogra-  
fischen Emulsionen oder dem Entwickler zugesetzt.

#### Beispiel 2

10 g Polyäthylenglykol (Molgewicht 4000) werden bei 90 °C  
geschmolzen, und dazu werden unter Rühren innerhalb  
von einer Stunde  
6 g frisch destilliertes N-Vinylimidazol, das  
0,1 g Dibenzoylperoxid gelöst enthält, zugesetzt.  
Dann wird noch 3 Stunden bei 90 °C gerührt. Das auf diese  
Weise hergestellte Pfropfpolymerisat wird mit  
200 ml Methyljodid so lange am Rückfluß erhitzt, bis eine  
homogene Lösung entsteht. Danach destilliert man das  
überschüssige Methyljodid im Vakuum ab, löst den  
Rückstand in  
100 ml Methanol und fällt das quartäre Pfropfpolymerisat mit  
100 ml Diäthyläther. Anschließend wird abgesaugt, mit  
400 ml eiskaltem Diäthyläther gewaschen und im Vakuum ge-  
trocknet.

#### Beispiel 3

10 kg einer hochempfindlichen Schwarz/weiß-Negativemulsion  
werden stabilisiert, optisch sensibilisiert, danach in

10 gleiche Teile aufgeteilt und jeweils die in der beiliegenden Tabelle 1 angegebenen Verbindungen zugesetzt. Danach werden die Emulsionen auf Celluloseacetat vergossen, getrocknet, hinter einem Graustufenkeil belichtet und in einem Entwickler folgender Zusammensetzung 5 Minuten entwickelt:

Natriumsulfit	18	g
Monomethyl-p-aminophenol	1,5	g
Hydrochinon	2,5	g
Pottasche	18	g
Kaliumbromid	1	g

mit Wasser auf einen Liter aufgefüllt.

Die Ergebnisse hinsichtlich Empfindlichkeit, Gradation und Schleier sind in der beiliegenden Tabelle 2 angegeben.

#### Beispiel 4

Die Versuche 1, 2 und 4 aus Beispiel 3 werden hinter einem Graustufenkeil belichtet und im Entwickler gemäß Beispiel 3 jeweils 5, 7, 9 und 11 Minuten lang entwickelt. In der beiliegenden Tabelle 3 sind die Ergebnisse angegeben.

#### Beispiel 5

4 kg einer Gelatine-Silberhalogenidemulsion, wie sie zur Herstellung von Color-Negativfilmen verwendet wird, wird mit Triaza-indolizin stabilisiert, sensibilisiert und ein Farbkuppler, 1-[p-Phenoxy-m-sulfo-phenyl]-3-heptadecylpyrazolon-5 (Z 169), zugesetzt. Die Emulsion wird in 4 gleiche Teile aufgeteilt und die in Tabelle 4 angegebenen Substanzen zugesetzt. Danach wird sie auf Celluloseacetat vergossen, getrocknet, hinter einem Graustufenkeil belichtet, in nachstehendem Entwickler verarbeitet und auf bekannte Weise gebleicht, fixiert und gewässert:

Hydroxylaminsulfat	1,5	g
Diäthyl-p-phenylendiaminsulfat	3	g
Kaliumkarbonat	75	g

Natriumsulfit	2,5 g
Kaliumbromid	1,9 g
Nitrobenzimidazolnitrat	0,01 g

mit Wasser auf 1 Liter aufgefüllt.

Die Ergebnisse sind in der beiliegenden Tabelle 4 zusammengefaßt.

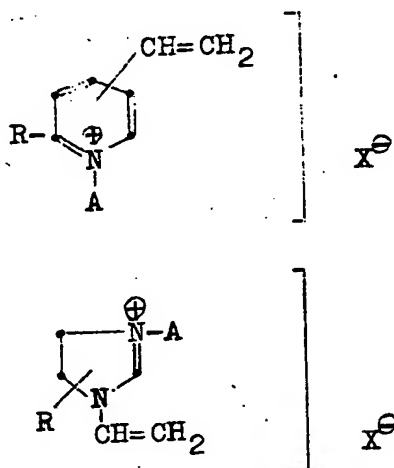
#### Beispiel 6

Versuch 1 aus Beispiel 5 wird hinter einem Graustufenkeil belichtet und im Entwickler aus Beispiel 5, dem die in Tabelle 5 angegebenen Substanzen zugesetzt werden, entwickelt und auf bekannte Weise weiterverarbeitet. Die Ergebnisse sind in der beiliegenden Tabelle 5 ersichtlich.



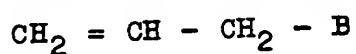
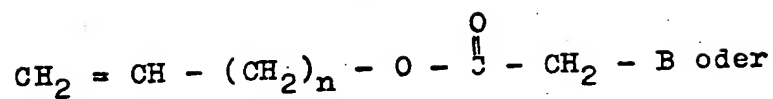
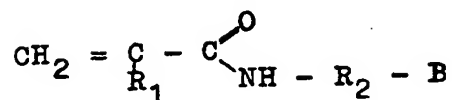
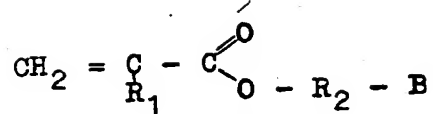
P a t e n t ä n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Erhöhung der Empfindlichkeit und zur Verbesserung der Stabilität fotografischer Gelatine-Halogensilberemulsionsschichten mittels Polyäthylenglykolderivaten, dadurch gekennzeichnet, daß man den Gelatine-Halogensilberemulsionen und/oder deren Entwicklern Pfropfpolymere aus Polyäthylenglykol vom mittleren Molekulargewicht 1500 - 6000 und Vinylverbindungen, die quartären Stickstoff enthalten, zusetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Pfropfpolymere in einer Menge von 300 bis 3000 mg pro Mol Silberhalogenid und/oder 100 bis 1000 mg pro 1 Liter Entwickler zusetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Pfropfpolymere verwendet, deren Vinylmonomeres 20 bis 80 % des Pfropfpolymeren beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Vinylkomponente des Pfropfpolymeren Verbindungen der Formel

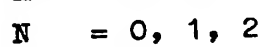
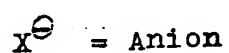
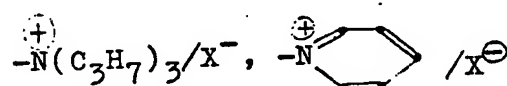
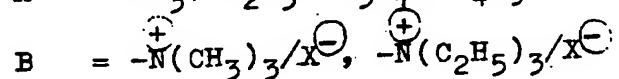
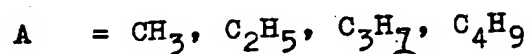
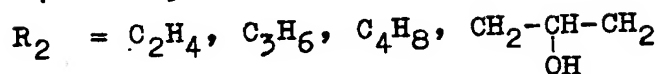
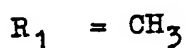
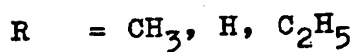


Hierzu 1 Seite Formeln

Hierzu 5 Seiten Tabellen



verwendet, in denen



bedeuten.

Tabelle 1

Versuch	Verbindung	mg Verbin- dung/1 kg Emulsion	Molgewicht d. Poly- äthylene- glykols	Polyäthy- lenglykol	Vinylim- dazol in %	3-Chlor-Zoxy- propylaorylat	Pfropfpolymer nach Beispiel 1 bzw. 2
1	-	-	-	ohne	ohne	ohne	-
2	I	120	4000	100	0	0	-
3	I	250	4000	100	0	0	-
4	II	120	4000	60	0	40	1
5	II	250	4000	60	0	40	1
6	II	500	4000	60	0	40	1
7	III	120	4000	60	40	0	2
8	IV	120	1500	60	0	40	1
9	V	120	4000	40	0	60	1
10	VI	120	1500	40	60	0	2

Tabelle 2

Versuch	relative Empfindlichkeit bei Dichte 0,1 über Schleier		Gradation		Schleier	
	frisch 10 Tage inkubiert +)		frisch 10 Tage inkubiert +)		frisch 10 Tage inkubiert +)	
1	100	81	0,75	0,65	0,14	0,21
2	123	81	0,85	0,65	0,16	0,30
3	110	81	0,75	0,60	0,17	0,42
4	175	141	0,70	0,65	0,16	0,23
5	210	110	0,70	0,65	0,15	0,22
6	200	110	0,70	0,75	0,15	0,24
7	175	155	0,80	0,65	0,16	0,24
8	155	110	0,80	0,75	0,14	0,27
9	141	141	0,70	0,55	0,16	0,25
10	110	110	0,70	0,65	0,16	0,26

+) 50 °C und 30 % rel. Feuchte

Tabelle 3

Entw.-zeit Versuch	5 Minuten					7 Minuten				
	E <sub>0,1</sub>		λ		So		E <sub>0,1</sub>		λ	
	fr	10 TgH	fr	10 TgH	fr	10 TgH	fr	10 TgH	fr	10 TgH
1	100	81	0,9	0,85	0,18	0,26	81	81	0,8	0,7
2	123	81	0,8	0,60	0,21	0,27	110	110	0,9	0,6
4	175	175	0,7	0,70	0,20	0,27	210	141	0,8	0,6
9 Minuten										
1	81	81	1,1	0,8	0,22	0,30	81	71	1,05	0,7
2	123	81	1,0	0,7	0,25	0,35	110	81	1,2	0,7
4	175	110	1,0	0,7	0,24	0,30	123	100	1,05	0,8
11 Minuten										

E<sub>0,1</sub> = relative Empfindlichkeit bei 1,0 über Schleier

= Gradation

So = Schleier

fr = frisch

10 TgH = 10 Tage inkubiert bei 50 °C und 30 % rel. Feuchte

Tabelle 4

Versuch	mg Substanz/ 1 kg Emulsion	relative Empfindlichkeit 0,1 über Schleier frisch 10 Tage inkubiert +)	Gradation frisch 10 Tage inkubiert +)	Schleier frisch 10 Tage inkubiert +)
1	ohne	100	0,55	0,08
2	250 I	160	0,60	0,14
3	500 II	200	0,60	0,09
4	120 III	160	0,60	0,10

1	ohne	100	63	0,55	0,50	0,08	0,21
2	250 I	160	80	0,60	0,55	0,14	0,48
3	500 II	200	126	0,60	0,50	0,09	0,14
4	120 III	160	126	0,60	0,50	0,10	0,15

+ ) Inkubation bei 50 °C und 30 % rel. Feuchte

Tabelle 5

mg Substanz pro 1 l Entwickler	relative Empfindlichkeit bei 0,1 Über Schleier +)		Gradation		Schleier +)	
	frisch	10 Tage inkubiert	frisch	10 Tage in- kubiert +)	frisch	10 Tage inkubiert
Ohne	100	80	0,8	0,70	0,26	0,33
100 mg I	126	80	0,85	0,70	0,30	0,35
100 mg II	160	100	0,80	0,75	0,32	0,36
200 mg II	160	80	0,80	0,70	0,35	0,36
200 mg III	126	100	0,85	0,70	0,30	0,38
500 mg III	160	100	0,85	0,75	0,30	0,35
200 mg IV	126	126	0,85	0,75	0,34	0,38

+) Entwicklungszeit: 6 Minuten bei 20 °C

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**